

(Meth)-acrylic acid esters and their usePatent Number: US4665217

Publication date: 1987-05-12

Inventor(s): REINERS JUERGEN (DE); WINKEL JENS (DE); KLAUKE ERICH (DE); SUELING CARLHANS (DE); PODSZUN WOLFGANG (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested Patent: EP0201031, A3, B1

Application Number: US19860852600 19860416

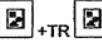
Priority Number (s): DE19853516256 19850507

IPC Classification:

EC Classification: A61K6/083G, A61K6/09, C08F20/30Equivalents: DE3516256, JP61263947

Abstract

(Meth)-acrylic acid esters of the formula  in which R1 and R2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C1- to C4-alkyl radical and R3 and R4 are identical or different and

represent the group  +TR  wherein R5 and R6 are identical or different and denote hydrogen or methyl, Z denotes a straight-chain or branched C2- to C8-alkylene chain and n denotes values from 1 to 4. Such (meth)-acrylic acid esters can be used as dental fillers or to coat teeth.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
02.08.89

⑯ Int. Cl.: C 07 C 69/653, C 07 C 125/065,
A 61 K 6/08

⑯ Anmeldenummer: 86105902.0

⑯ Anmeldetag: 29.04.86

⑭ (Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung.

⑮ Priorität: 07.05.88 DE 3516256

⑯ Patentinhaber: BAYER AG, D-5090 Leverkusen 1
Bayerwerk (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.11.88 Patentblatt 88/46

⑯ Erfinder: Reiners, Jürgen, Dr., Carl-Rumpff-
Strasse 57, D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Winkel, Jens, Dr., Hahnweg 6, D-5000
Köln 80 (DE)
Erfinder: Klauke, Erich, Dr., Eichendorffweg 8,
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: Sölling, Carthens, Dr., Carl-Leverkus-
Strasse 10, D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr., Wolfskeul 4,
D-5000 Köln 80 (DE)

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

⑯ Entgegenhaltungen:
DE-A-2 647 890

EP 0 201 031 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist [Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen].

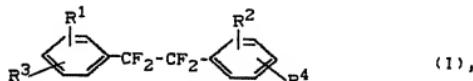
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue fluorhaltige Acrylsäure- und Methacrylsäureester, im folgenden (Meth)-Acrylsäureester genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen können als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich eingesetzt werden.

5 Fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-Phenyl-2-acryloxy-propan sind aus Org. Coat. Plast. Chem. 42, 204 - 207, (1980) bekannt. Ähnlich aufgebaute (Meth)acrylsäureester, wie 1,3-Bis-(2-(meth)acryloxy-1,1,3,3-hexafluoropropyl-2)-5-perfluoralkyl-benzol und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet werden in der US-4 356 298 beschrieben. Durch die Trifluormethylgruppen werden die Carbinole acidifiziert und die daraus hergestellten Carbinolester zeichnen sich durch eine verminderte Hydrolysenbeständigkeit aus. Dadurch ist ihre Verwendbarkeit als Dentalmonomere eingeschränkt.

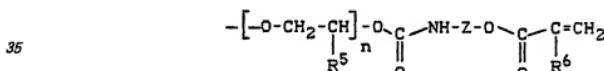
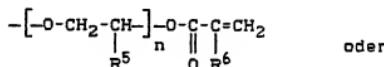
10 Weiterhin ist die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octafluoro-pentyl-methacrylat in Zahnfüllmassen in J. Dent. Res. 58, 1181 - 1186 (1979) beschrieben.

15 Monomere dieses Typs liefern Dentalmaterialien mit unzureichenden mechanischen Eigenschaften. Es wurden neue (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

25 R³ und R⁴ Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest bedeuten und gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



stehen, wobei

40 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alkylenkette bedeutet und n Werte von 1 bis 4 bedeutet, gefunden.

45 Die neuen (Meth)-Acrylsäureester sind farblos, schwerflüchtig und ergeben nach Polymerisation transparente Kunststoffe.

50 Sie lassen sich besonders gut in Abdichtungsmitteln, Klebstoffen und Dentalmaterialien, wie Zahnfüllmassen und Beschichtungsmitteln, verwenden. Die so erhaltenen Materialien zeichnen sich durch eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber physikalischer und chemischer Beanspruchung aus. Besonders hervorzuheben sind die günstigen Oberflächeneigenschaften und geringe Wasseraufnahme der mit den neuen (Meth)-Acrylsäureestern erhaltenen Polymerisate.

55 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substituenten im allgemeinen folgende Bedeutung haben.

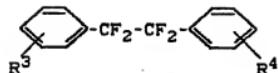
Ein C₁- bis C₄-Alkylrest bedeutet im allgemeinen ein geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest. Beispielsweise seien Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl und iso-Butyl genannt. Bevorzugt wird der Methylrest.

Ein C₂- bis C₈-Alkylenkette bedeutet im allgemeinen eine geradkettige oder verzweigte zweibindige Kohlenwasserstoffkette. Beispielsweise seien Ethylen, Propylen, iso-Propylen, Butylen, iso-Butylen, Pentylen, iso-Pentylen, Hexylen, iso-Hexylen, Heptylen, iso-Heptylen, Octylen und iso-Octylen genannt.

Bevorzugte (Meth)-Acrylsäureester sind Verbindungen der Formel

60

65

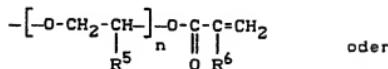


11

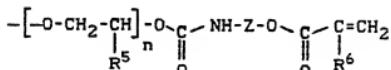
5

in der R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppen

10



15



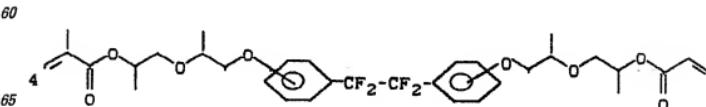
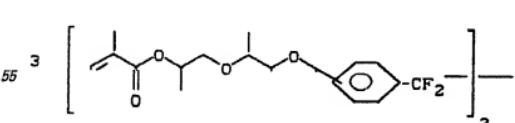
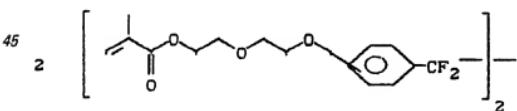
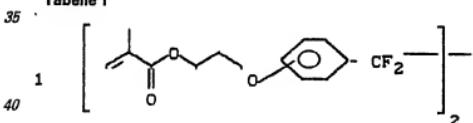
20

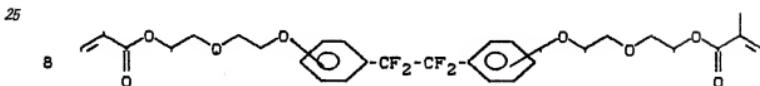
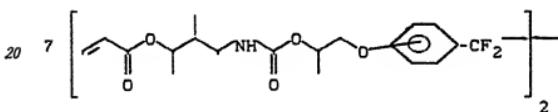
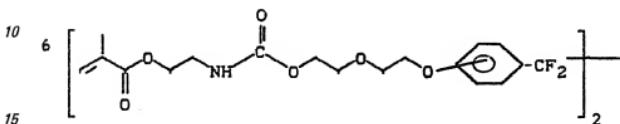
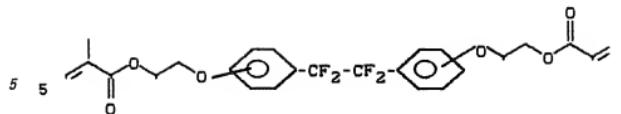
stehen, wobei

25 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alkylenkette bedeutet und n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

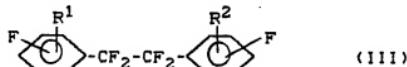
Die Substituenten R^3 und R^4 können bevorzugt in 3,3'- oder 3,4'- oder 4,4'-Stellung im 1,2-Diphenyltetrafluorethan stehen. Insbesondere bevorzugt werden Verbindungen mit R^3 und R^4 in 4,4'-Stellung. Beispielsweise seien die folgenden (Meth)Acrylsäureester genannt:

Tabelle 1

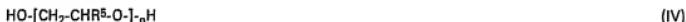




30 Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen (Meth)-Acrylsäureester gefunden. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2-Bis-fluorophenyl)-1,1,2,2-tetrafluoroethan der Formel



in der
40 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest
mit α,ω -Dihydroxy-verbindingen der Formel



50 in Gegenwart einer starken Base vererhert und das Reaktionsprodukt mit (Meth)acrylsäure und/oder seinen reaktiven Derivaten verestert oder mit Isocyanatoalkyl-(meth)-acrylaten umsetzt.

Verbindungen der Formel III sind beispielsweise gemäß L.M. Yagupolskii, V.I. Troitskaya, Zh. Obshch. Khim. 35, (9), 1620 (1965) bzw. J. Gen. Chem., U.S.S.R. 35, 1616 bis 1623 (1965) zugänglich.

α,ω -Dihydroxyverbindungen können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol sein.

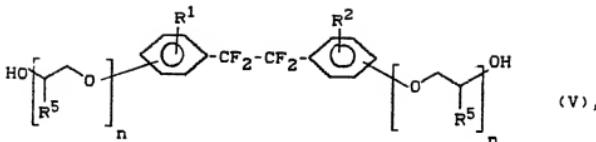
55 Reaktive Derivate der (Meth)-acrylsäure sind beispielsweise die Säurehalogenide, bevorzugt die Chloride und Ester, bevorzugt Ester niederer Alkohole.

Die Oxyalkylierung der Verbindungen III mit den oben beschriebenen α,ω -Dihydroxyverbindungen wird in Gegenwart starker Basen im Temperaturbereich von 50 bis 180°C, bevorzugt 100 bis 160°C, durchgeführt.

60 Starke Basen können erfindungsgemäß einen PK_b-Wert von kleiner als 3, bevorzugt kleiner als 2, insbesondere bevorzugt kleiner als 0, haben. Beispielsweise seien Kalium-tert.-butylat, Natrium- und Kaliumisopropylat genannt.

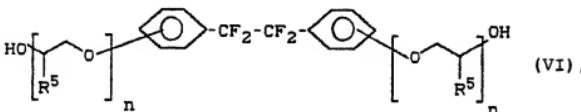
Die Produkte werden beispielsweise isoliert, indem man die Reaktionsmischung auf Eiswasser gibt und die ausgefallenen Kristalle absaugt oder bei flüssigen Produkten mit einem wasserunlöslichen Lösungsmittel extrahiert.

65 Die durch die Oxyalkylierung erhaltenen Zwischenprodukte haben die allgemeine Formel



10 in der
 R¹ und R² die oben erwähnte Bedeutung haben,
 R⁵ Wasserstoff oder eine Methylgruppe und
 n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

15 Die Anzahl der angelagerten Oxyalkylen-Einheiten (n) ist in weiten Grenzen variabel.
 Bevorzugt kann n die Werte 1 oder 2 annehmen.
 Als besonders vorteilhaft erweisen sich Hydroxylverbindungen der Formel



25 in der
 n Werte von 1 bis 4 annimmt und
 R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet.

30 Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäureester (1) werden aus den Hydroxylverbindungen der Formel (V) durch Veresterung beziehungsweise durch Umsetzung mit Isocyanatoalkyl(meth)acrylaten erhalten.

35 Zur Veresterung können (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylsäurechlorid, (Meth)Acrylsäureanhydrid oder (Meth)Acrylsäureester niederer Alkohole eingesetzt werden. Die Veresterung erfolgt vorzugsweise mit (Meth)Acrylsäure in Anwesenheit eines sauren Katalysators, zum Beispiel p-Toluolsulfinsäure, Schwefelsäure oder Ionenaustauschern in der H⁺-Form in einem Lösungsmittel, das mit Wasser nicht mischbar ist, zum Beispiel Toluol, Chloroform, Xylof usw.

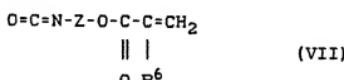
40 Die Veresterung kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Die Hydroxylverbindung und ein Überschuss von (Meth)Acrylsäure werden in einem Lösungsmittel suspendiert oder gelöst und mit dem sauren Katalysator sowie einem Polymerisations-Inhibitor versetzt. Das während der Veresterung gebildete Wasser wird durch azeotropische Destillation aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Reaktion wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 50°C bis etwa 120°C (Siedepunkt des azeotropen

45 Gemisches etwa 100°C) durchgeführt.

Geignete Polymerisations-Inhibitoren sind beispielsweise 2,6-Di-tert-Butyl-4-methyl-phenol, Methylenblau und Hydrochinon in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%. Nach beendeter Veresterung wird nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure durch Extraktion mit einer basischen wässrigen Lösung entfernt. Der Inhibitor wird beispielsweise durch Zusatz von Adsorbenzien abgetrennt. Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte werden durch Abdestillieren der Lösungsmittel isoliert.

50 Zur Umsetzung der Hydroxylverbindungen gemäß Formel V mit Isocyanatoalkyl-(Meth)-Acrylaten eignen sich vorzugsweise Isocyanate der Formel:



wobei

60 Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₆-Alkylenkette und
 R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten. Geeignete Isocyanatoalkyl(meth)acrylate sind 2-Isocyanatoethylmethacrylat, 2-Isocyanatopropylmethacrylat und 1,2-Dimethyl-3-isocyanatopropylacrylat.

65 Die Umsetzung zum Urethan erfolgt vorzugsweise unter Wasserausschluß in einem inertem Lösungsmittel.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind: Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenechlorid, Toluol und Acetonitril. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chloroform, Tetrahydrofuran und Acetonitril.

Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt. Zur Beschleunigung der Umsetzung werden zumeist zinnhaltige Katalysatoren wie

5 Dibutylzinnidilaurat oder Zinn(II)-octoat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind Verbindungen mit tert. Aminogruppen und Titanverbindungen. Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

Die Umsetzung zum Urethan wird im allgemeinen in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Polymerisations-Inhibitors, beispielsweise 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol bei Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich, das erfundungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder Überdruck durchzuführen.

Die Reaktion kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Ein Isocyanatoalkyl(meth)acrylat (VII) und eine Hydroxyverbindung (V) werden in dem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert und unter Röhren mit dem Katalysator versetzt.

Nach Zugabe des Polymerisations-Inhibitors wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur zwischen 20 und 15 100°C erwärmt.

Der zeitliche Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise durch Messung der IR-Spektren verfolgt werden. Nach vollständiger Umsetzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, beispielsweise Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminimumoxid ist möglich.

20 Für die Anwendung als Monomere für Zahnfüllmassen oder Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im Dentalbereich können die erfundungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der Formel I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzupassen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10000 mPas sind dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreichbar, daß man den erfundungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumischt. Die erfundungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 80 Gew.-% eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfundung ist es ebenfalls möglich, Mischungen verschiedener erfundungsgemäßer (Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:

Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexanoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, (Meth)acrylsäureester ethoxylierter oder propoxylierter hydroxylgruppenhaltiger Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-Derivate (vgl. DE-OS-2 931 925 und 2 931 926). Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100°C besitzen.

30 Die erfundungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester lassen sich, gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren, mit an sich bekannten Methoden aushärten (G. M. Brauer, H. Argentari, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S 359 - 371 (1983)). Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet, wobei die peroxidhaltige und aminhaltige Monomermischung bis zur Verwendung getrennt gelagert werden müssen, um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern.

Beispiele für geeignete Peroxide sind:

Dibenzoyperoxid, Dilauroylperoxid und Di-Chlorbenzoylperoxid.

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der DE-PS-2 759 239 beschriebene N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

Die Konzentration des Peroxids bzw. des Amins werden vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung betragen.

Die erfundungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymerisation gebracht werden.

Es handelt sich dabei um ein Einkomponentensystem. Der Vorteil gegenüber redoxhärtenden Zweikomponentensystemen besteht darin, daß die Aushärtung der Monomermischung nicht durch Inhomogenitäten beeinträchtigt wird, die beim Redoxsystem durch unzureichende Durchmischung der beiden Komponenten verursacht werden können.

55 Als Initiatoren für die photoinitierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil, Benzildimethylketal, Benzoinoalkyllether, Benzophenon, p-Methoxybenzophenon, Fluoren, Thioxanthon, Phenanthrenchthon und 2,3-Bornandion (Campherenchon), gegebenenfalls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Photoaktivatoren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid. Die Durchführung des Photopolymerisationsverfahrens ist beispielsweise in der DE-PS-3 135 115 beschrieben.

Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfundungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisations-Inhibitoren zugesetzt werden.

60 Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomermischung eingesetzt. Die Monomermischungen können ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahnlacke) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomermischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis 10000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Monomermischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall, Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kiesel säure, Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS-2 347 591) genannt.

5 Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylates vorzugsweise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftvermittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen erreicht werden (Pleudemann, Progress in Organic coatings, 11, 297 bis 308 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan eingesetzt.

10 Die Füllstoffe für die erfundungsgemäßen Zahnfüllmassen weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 50 µm auf, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 µm. Es kann auch vorteilhaft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen, die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser besitzen.

15 Der Anteil der erfundungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse.

Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

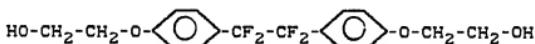
20 Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Komponenten unter Verwendung von an sich bekannten Knetmaschinen verarbeitet.

Herstellungsbeispiele

25 Beispiel 1

A) Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

30



35 700 ml Ethylenglykol und 65 g 1,2-Bis(4-Fluorphenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan* werden in einem Rührkolben auf 110°C erhitzt. Man gibt 57 g Kalium-tert.-butylet portionsweise zu und röhrt anschließend 7 Stunden bei 150°C. Der Ansatz wird abgekühlt, auf 4 l Eiswasser gegossen und mit einem Homogenisator (Ultraturax) durchmischt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, nochmal mit 2 l Wasser verrührt, wieder abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

40 Ausbeute: 39 g

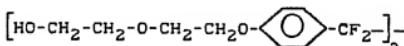
Schmelzpunkt: 124 - 127°C

Das ¹-H-NMR-Spektrum beweist die oben angegebene Struktur.

45

B) Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

50



55 700 ml Diethyleneglykol und 65 g 1,2-Bis(4-Fluorphenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan* werden in einem Rührkolben auf 130°C erhitzt und 57 g Kaliumtert.-butylet portionsweise zugegeben. Anschließend wird auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Ansatz wird abgekühlt, auf 4 l Eiswasser gegeben und mit einem Homogenisator (Ultraturax) durchmischt, bis Kristalle ausfallen. Der Niederschlag wird abgesaugt, nochmal mit 3 l Wasser verrührt, mit Salzsäure sauer gestellt, wieder abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 70 g

Schmelzpunkt: 94 - 95°C

Das integrierte ¹-H-NMR-Spektrum bestätigt die oben angegebene Struktur

60 * Chem. Abstr. Reg. NO [4100-99-6]

Beispiel 2 (4,4'-Isomer der Verbindung 1 aus Tabelle 1)

65 Herstellung von 1,2-Bis-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

37,4 g	(0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxy-ethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan
25,8 g	(0,3 mol) Methacrylsäure
1 g	p-Toluolsulfonsäure und
0,3 g	Methylenblau

5 werden in 100 ml Toluol suspendiert. Bei 110°C wird durch azeotrope Destillation das Wasser ausgekreist, wobei durch die Suspension Luft geleitet wurde. Nach beendeter Wasserabscheidung wird mit Bleicherde ausgerührt, abgesaugt und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird mit Zellstoffmehl verrührt und abgesaugt. Anschließend wird mit Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 39,3 g (77 %)
Schmelzpunkt: 84 bis 85°C
GC-Analyse: 97 %

15

Beispiel 3 (4,4'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)

Herstellung von 1,2-Bis-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy-ethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

20 46,2 g (0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxy-ethoxyethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan
25,8 g (0,3 mol) Methacrylsäure
1 g p-Toluolsulfonsäure und
0,3 g Methylenblau werden in 150 ml Toluol suspendiert.

25 Unter Einleiten von Luft wird während 24 Stunden das Reaktionswasser kontinuierlich ausgekreist. Nach beendeter Reaktion wird mit Bleicherde ausgerührt, abgesaugt und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird mit Zellstoffmehl verrührt und abgesaugt. Anschließend wird mit Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Die Toluolphase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

30 Ausbeute: 53,5 g (89,5 %)
Schmelzpunkt: 84 bis 86°C
1H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 1,95 (-CH₃, 6H), 4,5 - 3,7 (-CH₂-, 16H), 5,5 - 5,65 und 6,2 - 6,05 (=CH₂, 4H), 6,75 - 7,5 (1,4-disubstituierter Phenylrest, 8H)

35

Beispiel 4 (4,4'-Isomer der Verbindung 6 aus Tabelle 1)

Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Methacryloyloxyethyl-carbamoyloxy-ethoxyethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

40 4,62 g (10 mmol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 30 ml Chloroform gelöst.

0,03 g Zinn(II)octoat und 0,003 g 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol werden zugegeben. Langsam werden 3,1 g (20 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat bei Raumtemperatur zugetroffen. Nach beendeter Zugabe des Isocyanats wird die Reaktionsmischung bei 50°C gerührt, bis die IR-Absorption der NC=O-Bande bei 2200 cm⁻¹ verschwunden ist (etwa 5 Stunden Reaktionszeit). Das Produkt wird durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Das Urethan ist eine farblose, viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 10°C nach mehreren Tagen kristallin wird.

50 Ausbeute: 7,6 g (98,4 %)
Die erwartete Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt.

55

Beispiel 5 (4,4'-Isomer der Verbindung 8 aus Tabelle 1)

Herstellung von 1,2-[4-(2-Methacryloyloxyethoxyethoxy)-4-(2-acryloyloxy-ethoxyethoxy)]-diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethan

60 46,2 g (0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan
12,9 g (0,15 mol) Methacrylsäure
10,8 g (0,15 mol) Acrylsäure
1 g p-Toluolsulfonsäure und
0,3 g Methylenblau

65 werden in 250 ml Toluol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Die Reaktion und die Aufarbeitung werden analog zu Beispiel 3 geführt. Das Monomer ist nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels eine farblose, viskose Flüssigkeit.
Ausbeute: 51,7 g

5

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 6

10 Herstellung von Beschichtungs-Lösungen

a) redoxhärtendes System

15 In einer Lösung aus dem in Beispiel 5 genannten Monomer (80 Gew.-Teile) und Triethylenglykoldimethacrylat (20 Gew.-Teile) werden 2,00 Gew.-% Di-Benzoylperoxid und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol gelöst.

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber gleich zusammengesetzten Mischung werden 2,2 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoxyloxy-propyl)-3,5-dimethylanilin gelöst.

20 Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 Minuten aus.

b) lichthärtendes System

25 In einer Monomerlösung aus 80 Gew.-Teilen Monomer aus Beispiel 5 und 20 Gew.-Teilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzol-sulfonsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-trimethyl-heptan-2,3-dion (2,3-Bornandion) und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol gelöst.

Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 Sekunden).

30

Beispiel 7

Beispiel 6 wurde unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 4 wiederholt.

35 Die ausgehärteten Beschichtungslösungen aus Beispielen 6 und 7 sind transparent und weisen eine hohe Härte auf.

40 Beispiel 8

Herstellung einer redoxhärtenden Dentalmasse

45 Aminpaste: In einer Monomer-Mischung von 80 Gewichtsteilen der erfundungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 2,2 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoxyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin und 0,04 Gew.-% des Polymerisations-Inhibitors aus Beispiel 6 gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurde, zu einer Paste verarbeitet.

50 Peroxidpaste: In einer Mischung von 80 Gewichtsteilen der erfundungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 2,0 Gew.-% Dibenzoylperoxid gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurde, zu einer Paste verarbeitet.

55 Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxidpaste härtet innerhalb von 2 bis 3 Minuten aus.

60 Beispiel 9

Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllungsmaterials

In einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Monomer aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,5 Gew.-% 4-N,N-

Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid und 0,04 Gew.-% 2,6-Ditert.-Butyl-4-Methylphenol gelöst.
 5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 8 beschriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (75 % Füllstoffgehalt).

Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dentallampe. Bei einer Belichtungszeit von 40 Sekunden beträgt die Aushärtungstiefe 6,1 mm.

10 **Beispiel 10**

Beispiel 9 wurde unter Verwendung von Verbindung aus Beispiel 4 wiederholt.

15 **Beispiel 11**

Messung von Festkörperoberflächenspannungen

An dem ausgehärteten Beschichtungsmittel aus dem Beispiel 6 wurden Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. Mittels eines Video-Systems wurde das dynamische Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf den Festkörperoberflächen bestimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den Anfangswinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

25 **Tabelle 2**

Messung der Festkörperoberflächenspannungen

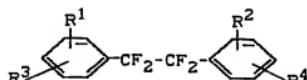
30	Monomer	Verhältnis Monomer zu TEGDMA ^A	Gesamt [mN/m]	unpolarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [%]
	Verbindung 8	80 : 20	37,3	31,3	6,0	16,1
	Vergleich B ^B	70 : 30	42,2	28,7	13,5	32,0

35 A) TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

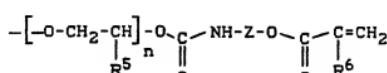
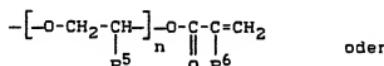
B) Bisphenol A-diglycidyl-dimethacrylat (Bis-GMA) /TEGMDA

40 **Patentansprüche**

1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel



50 in der
 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest
 bedeuten und
 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

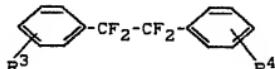


65

stehen, wobei

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,
 Z eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_8 -Alkenkette bedeutet und
 n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

5 2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel

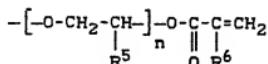


in der

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für die Gruppen

15

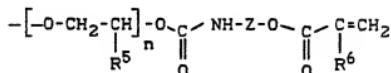
20



oder

25

30

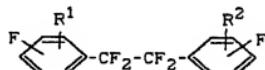


stehen, wobei

35 R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,
 Z eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_8 -Alkenkette bedeutet und
 n Werte von 1 bis 4 bedeutet.
3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2-Bis-(fluorophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan der Formel

40

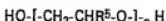
45



in der

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest
bedeuten,

50 mit α,ω -Dihydroxy-Verbindungen der Formel



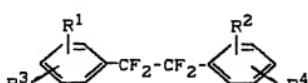
in der

55 R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und
 n Werte von 1 bis 4 bedeutet,
vererhert und das Reaktionsprodukt mit (Meth)-Acrylsäure und/oder seinen reaktiven Derivaten verestert
oder mit Isocyanatoalkyl(meth)-acrylaten umsetzt.

4. Polymerisiert aus (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

60

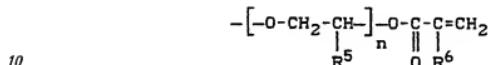
65



in der

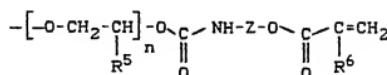
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
 Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest bedeuten und
 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

5



oder

15



20

stehen, wobei

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind,

Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alkylenkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

25

5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern nach Anspruch 1 im Dentalbereich.

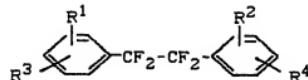
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäureester in Zahnfüllmassen eingesetzt werden.

30

7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäureester in Beschichtungsmitteln für Zähne eingesetzt werden.

8. Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie (Meth)-Acrylsäureester der Formel

35



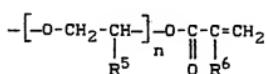
40

in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest bedeuten und

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

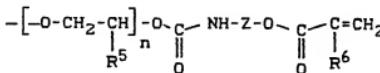
45



50

oder

55



60

stehen,

wobei

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind,

Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alkylenkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet,

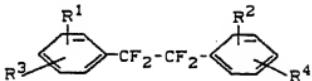
65

enthalten.

Claims

1. (Meth)-acrylic acid esters of the formula

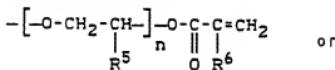
5



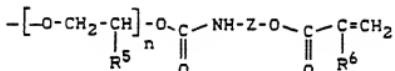
10 in which

R¹ and R² are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C₁- to C₄-alkyl radical and R³ and R⁴ are identical or different and represent the group

15



20

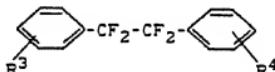


25 wherein

R⁵ and R⁶ are identical or different and denote a hydrogen atom or a methyl group,
Z denotes a straight-chain or branched C₂- to C₆-alkylene chain and
n denotes values from 1 to 4.

2. (Meth)-acrylic acid esters according to Claim 1, of the formula

30

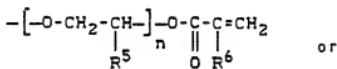


35

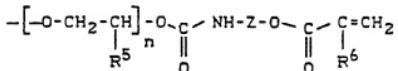
in which

R³ and R⁴ are identical or different and represent the groups

40



45

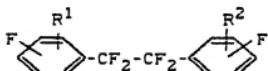


50 wherein

R⁵ and R⁶ are identical or different and denote a hydrogen atom or a methyl group,
Z denotes a straight-chain or branched C₂- to C₆-alkylene chain and
n denotes values from 1 to 4.

55 3. Process for the preparation of (meth)-acrylic acid esters, characterized in that a 1,2-bis-(fluorophenyl)-1,1,2,2-tetrafluoroethane of the formula

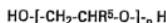
60



in which

R¹ and R² are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C₁- to C₄-alkyl radical,
is etherified with α,ω -dihydroxy compounds of the formula

65



in which

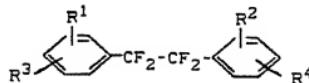
R^5 denotes hydrogen or methyl and

n denotes values from 1 to 4,

and the reaction product is esterified with (meth)-acrylic acid and/or its reactive derivatives or reacted with isocyanatoalkyl/(meth)-acrylates.

4. Polymer of (meth)-acrylic acid esters of the formula

10

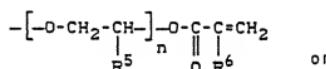


15

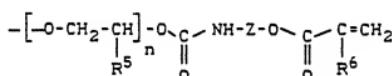
in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C_1 - to C_4 -alkyl radical and
 R^3 and R^4 are identical or different and represent the group

20



25



30

wherein

R^5 and R^6 are identical or different and denote hydrogen or methyl,

Z denotes a straight-chain or branched C_2 - to C_8 -alkylene chain and

n denotes values from 1 to 4.

5. Use of (meth)-acrylic acid esters according to Claim 1 in the dental field.

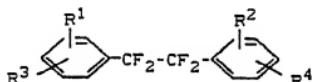
35

6. Use according to Claim 5, characterized in that the (meth)-acrylic acid esters are employed in dental filling compositions.

7. Use according to Claim 5, characterized in that the (meth)-acrylic acid esters are employed in coating agents for teeth.

8. Dental filling compositions, characterized in that they contain (meth)-acrylic acid esters of the formula

40



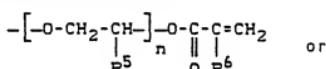
45

in which

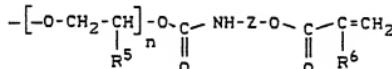
R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C_1 - to C_4 -alkyl radical and

R^3 and R^4 are identical or different and represent the group

50



55



60

wherein

R^5 and R^6 are identical or different and denote hydrogen or methyl,

Z denotes a straight-chain or branched C_2 - to C_8 -alkylene chain and

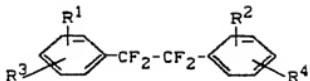
n denotes values from 1 to 4.

65

Revendications

1. Ester d'acide (méth)acrylique de formule

5

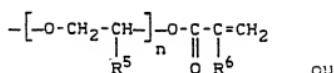


10 dans laquelle

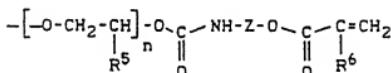
R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un reste alkyle en C₁ à C₄ et

R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent le groupe

15



20

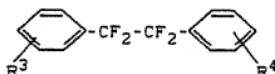


25

où
R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
Z est une chaîne alkylénique droite ou ramifiée en C₂ à C₈ et
n a des valeurs de 1 à 4.

30 2. Ester d'acide (méth)acrylique suivant la revendication 1, de formule

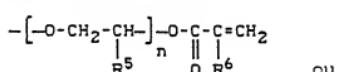
35



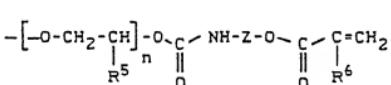
dans laquelle

R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent les groupes

40



45

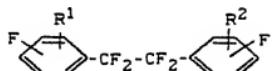


50

où
R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
Z est une chaîne alkylénique droite ou ramifiée en C₂ à C₈ et
n a des valeurs de 1 à 4.

55 3. Procédé de production d'esters d'acide (méth)acrylique, caractérisé en ce qu'on éthérifie le 1,2-bis-(fluorophényle)-1,1,2,2-tétrafluorothane de formule

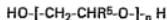
60



dans laquelle

R¹ et R² sont identiques ou différents et désignent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un reste alkyle en C₁ à C₄,

avec des composés α,ω -dihydroxyliques de formule



dans laquelle

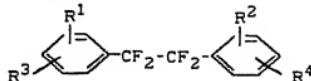
R^5 désigne l'hydrogène ou le groupe méthyle et

5 n a des valeurs de 1 à 4,

et on estérifie le produit de réaction avec l'acide (méth)acrylique et/ou ses dérivés réactifs ou on les fait réagir avec des (méth)acrylates d'isocyanato-alkyle.

4. Polymérisat d'esters d'acide (méth)acrylique de formule

10

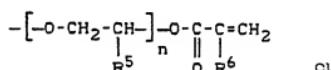


15 dans laquelle

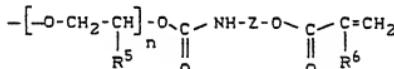
R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un reste alkyle en C_1 à C_4

R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent le groupe

20



25



30 où

R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle,

Z est une chaîne alkylénique droite ou ramifiée en C_2 à C_6

n a des valeurs de 1 à 4.

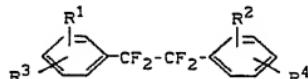
35 5. Utilisation d'esters d'acide (méth)acrylique suivant la revendication 1 dans le domaine de l'art dentaire.

6. Utilisation suivant la revendication 5, caractérisée en ce que les esters d'acide (méth)acrylique sont utilisés dans des compositions d'obturation dentaire.

7. Utilisation suivant la revendication 5, caractérisée en ce que les esters d'acide (méth)acrylique sont utilisés dans des compositions dentaires de revêtement.

8. Compositions pour obturation dentaire, caractérisées en ce qu'elles contiennent des esters d'acide (méth)acrylique de formule

45



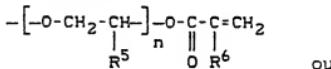
dans laquelle

R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un reste alkyle en C_1 à C_4

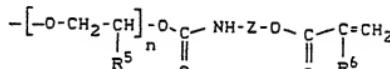
50

R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent le groupe

55



60



ou

R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou le groupe méthyle,

Z est une chaîne alkylénique droite ou ramifiée en C_2 à C_6

65

n a des valeurs de 1 à 4.